

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-236676

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月31日

(51) Int. Cl.
C23C 16/50
B01J 19/08
// H05H 1/24

識別記号

F I
C23C 16/50
B01J 19/08
H05H 1/24

F

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-285520

(22) 出願日 平成10年(1998)10月7日

(31) 優先権主張番号 特願平9-347997

(32) 優先日 平9(1997)12月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 屋良 卓也

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(72) 発明者 日野 守

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(72) 発明者 中尾 整

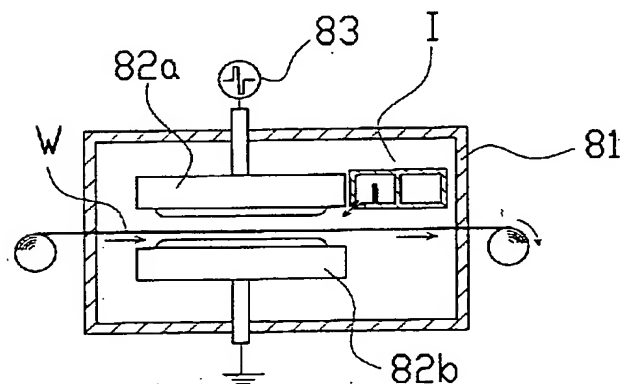
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 常圧放電プラズマ処理方法

(57) 【要約】

【課題】 工業的に有利な大気圧近傍の圧力下で発生する放電プラズマを用い、被処理基材の膜厚ムラを±10%以内に抑えることのできる常圧プラズマ処理方法を提供する。

【解決手段】 平行平板型の電極82a、82bに挟まれた空間に、その電極幅にわたる流速変動幅が±20%以下の略均一な流速のもとに反応ガスを導入する。このような反応ガスの導入を可能とするために、例えば、ガス導入方向に対向する斜板を有し、かつ、ガス導入口から遠ざかるほど狭くなる空間内に反応ガスを一旦導いて拡散させる同時に、被処理体Wの走行方向に略平行にガス流方向を偏向させた後、電極幅より大きな長さを持ち、かつ、その長さ方向に略一定の幅を有するスリット、あるいは一様に並べられた小孔を介して、電極82a、82b間に向けて吹き出す構造を持つガス導入容器Iを用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を配置した状態で、その一対の電極間にパルス化された電界を印加することにより発生するプラズマを用いるプラズマ処理方法において、上記一対の電極を、互いの対向面がそれぞれ略平滑な平行平板電極とするとともに、その電極間に挟まれた空間に、電極幅にわたる流速の変動幅が±20%以下の略均一な流速のもとに反応ガスを導入することを特徴とする常圧放電プラズマ処理方法。

【請求項2】 上記一対の電極間に被処理体を一定方向に走行させ、その被処理体の走行方向に平行な方向に反応ガスを導入することを特徴とする、請求項1に記載の常圧放電プラズマ処理方法。

【請求項3】 ガス導入方向に対向する斜板を有し、かつ、ガス導入口から遠ざかるほど狭くなる区画内に一旦導いて拡散させると同時に、被処理体の走行方向に略平行にガス流方向を偏向させた後、電極幅より大きな長さを持ち、かつ、その長さ方向に略一定の幅を有するスリット、もしくは電極幅より大きな寸法にわたって一様に並べられた多数の小孔を介して、電極間に向けて吹き出す構造を持つガス導入容器を用い、反応ガスを略均一な流速のもとに電極間に導入することを特徴とする、請求項1または2に記載の常圧放電プラズマ処理方法。

【請求項4】 電極間へのガス導入方向に断面が緩やかに拡大する第1の区画内で拡散させた後、格子もしくは網状の壁面を介して、ガス吹出方向に断面が緩やかに縮小する第2の区画に導き、その第2の区画の終端に設けられた、電極幅より大きな長さを持ち、かつ、その長さ方向に略一定の幅を有するスリットを介して電極間に向けて吹き出す構造を持つガス導入容器を用い、反応ガスを略均一な流速のもとに電極間に導入することを特徴とする、請求項1または2に記載の常圧放電プラズマ処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、大気圧近傍の圧力下で発生させた放電プラズマを利用して基材を処理する、いわゆる常圧放電プラズマ処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、低圧条件下でのグロー放電により生じるプラズマを利用した薄膜形成方法が実用化されている。しかし、この低圧条件下における薄膜形成は、真空容器や真空装置等が必要であり、パッチ的に処理を行うごとに真空容器の真空を破壊して、新たに真空引きを行う必要があるなど、イニシャルコスト、ランニングコストとも高価になって工業的には不利であるため、電子部品、光学部品等の高価な物品の処理に対してしか適用されていなかった。

【0003】 このような問題を解決するため、従来、大

気圧近傍の圧力下での放電プラズマを利用する方法が提案されている。例えば特開平2-48626号公報には、大気圧近傍の圧力のヘリウムとケトンの混合雰囲気下で発生させたプラズマを用いて処理を行う方法が開示されており、また、特開平4-74525号公報には、アルゴン並びにアセトンおよび／またはヘリウムからなる大気圧近傍の雰囲気下で発生させたプラズマにより処理を行う方法が開示されている。

【0004】

10 【発明が解決しようとする課題】 ところで、大気圧近傍の圧力下の反応に必要な混合ガスを放電空間に導入する場合、ガスの拡散が低圧条件下で行う場合に比して困難であり、混合ガスの偏りが生じる結果、処理結果に不均一性が生じやすい。

【0005】 すなわち、プラズマ処理空間を形成するチャンバ内にガスを導入するに当たっては、通常、1箇所ないしは数箇所のガス導入口にガス供給管を接続して行うのであるが、大気圧近傍の圧力下においてはチャンバ内でガスが拡散しにくいために、ガス導入口に近い位置ほどガスの密度が高くなり、ガス導入口から遠い位置では必然的にガスの流速が低下する傾向にある。

【0006】 プラズマ処理の目的が被処理体の表面の濡れ性改善等である場合には、処理面全体に効果が現れていれば、処理の均一性は特に大きな問題とはならない。これに対し、反射防止膜や高反射膜、あるいはフィルターなどの光学薄膜等の形成に際しては、その処理ムラが全体の性能を左右するほどに大きな問題となる。すなわち、このような光学薄膜の処理時における処理ムラは、色ムラとして人の目に映り、この色ムラが無視できる反射波長のずれは20nm程度と言われている。これを膜厚に換算すると100~200Å程度に当たり、1000~2000Å程度の膜厚に対して±10%以内に膜厚ムラを抑える必要があることを示唆している。

【0007】 常圧放電空間にガスを均一に導入する方法については、特開平2-48626号公報や、特開平6-2149号公報において提案されている。しかし、これらの方法では、ガスの流れが滞る部分の存在や、電極に孔が開いていることによる処理の不均一等が生じ、被処理基材全面にわたる膜厚ムラを±10%以内に抑えることは困難である。

【0008】 本発明の目的は、工業的に有利な大気圧近傍の圧力下で発生する放電プラズマを用いながらも、被処理基材の膜厚ムラを±10%以内に抑えることができる、もって高性能の光学薄膜等を安価に形成することのできる常圧放電プラズマ処理方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、本発明の常圧放電プラズマ処理方法は、大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対

向面に固体誘電体を配置した状態で、その一对の電極間にパルス化された電界を印加することにより発生するプラズマを用いるプラズマ処理方法において、上記一对の電極を、互いの対向面がそれぞれ略平滑な平行平板電極とするとともに、その電極間に挟まれた空間に、電極幅にわたる流速の変動幅が $\pm 20\%$ 以下の略均一な流速のもとに反応ガスを導入することによって特徴づけられる(請求項1)。

【0010】ここで、本発明においては、上記一对の電極間に被処理体を一定方向に走行させるとともに、その被処理体の走行方向に平行な方向に反応ガスを導入すること(請求項2)が望ましい。

【0011】また、本発明において、上記のように電極間における流速の変動幅が $\pm 20\%$ 以下の略均一な流速のもとに反応ガスを電極間に導入する具体的な方法としては、ガス配管から供給される反応ガスを、ガス導入方向に対向する斜板を有し、かつ、ガス導入口から遠ざかるほど狭くなる区画内に一旦導いて拡散させると同時に、被処理体の走行方向に略平行にガス流方向を偏向させた後、電極幅より大きな長さを持ち、かつ、その長さ方向に略一定の幅を有するスリットを介して電極間に向けて吹き出す構造を持つガス導入容器を用いる方法(請求項3)を挙げることができる。

【0012】また、同じく略均一な流速のもとに反応ガスを電極間に導入する他の具体的な方法としては、ガス配管から供給される反応ガスを、電極間へのガス導入方向に断面が緩やかに拡大する第1の区画内で拡散させた後、格子もしくは網状の壁面を介して、ガス吹出方向に断面が緩やかに縮小する第2の区画に導き、その第2の区画の終端に設けられた、電極幅より大きな長さを持ち、かつ、その長さ方向に略一定の幅を有するスリットを介して電極間に向けて吹き出す構造を持つガス導入容器を用いる方法(請求項4)を挙げることができる。

【0013】ここで、本発明において、大気圧近傍の圧力とは、 $100\sim 800\text{ Torr}$ の圧力を言い、中でも、圧力調整が容易で装置構成が簡単となる $700\sim 780\text{ Torr}$ の圧力範囲とすることが好ましい。

【0014】被処理基材の膜厚ムラを $\pm 10\%$ 以内に抑えるという本発明の目的を達成するには、均一な電界を大面積にわたって形成することが、まず必要となる。このような均一電界を形成するには、電極構造を平行平板とするのが最も適している。

【0015】特に大気圧近傍のグロー放電においては、低ガス圧放電に比べてガス分子密度が大きいので、電離後に再結合するまでの寿命が短く、電子の平均自由行程も短い。そのため、グロー放電空間が電極に挟まれた空間に限定され、かつ、アークに到らない安定的な放電が維持できる電極間隔は4mm程度までであるという特徴がある。よって、電極間隔の平行度を保つために、電極表面が突起なく滑らかでなくてはならない。すなわち、

電極面の突起はその部分での電界集中を生じ、アーク放電の原因となるためである。従って、用いる電極の対向面は、表面の荒れ(粗さ)、ないしは突起は $1\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

【0016】そして、本発明の目的を達成するためには、以上のような電極を用いて均一な電界を得ることに加えて、電極間中に存在するガスが被処理体上で層流を形成し、その流速が基材の処理幅にわたってほぼ均一であることが必要であることが、本発明者らの研究によって明らかとなった。

【0017】本発明によって、常圧プラズマ放電空間を走行する被処理体上に成膜される膜の膜厚分布を $\pm 10\%$ 以内に抑制することがはじめて可能となった。

【0018】被処理体の幅方向(走行方向に直交する方向)の膜厚分布の均一性は、略一定電界と、幅方向に略一定の流速でガスを吹き出すガス導入容器の利用による均一なグロー放電によって得られると考えられる。また、被処理体の走行方向の膜厚分布の均一性は、被処理体に向かって吹き出すガスを電離したプラズマに被処理体が曝されることで得られると考えられる。

【0019】幅方向に略一定の流速で反応ガスを吹き出すためのガス導入容器としては、請求項3または4に係る発明において用いる容器を好適に挙げることができる。

【0020】すなわち、一定方向に略一定の流速でガスを吹き出すには、本発明者らの研究により、一つのガス導入孔から区画内にガスを入れ、それを乱流化した後、目的方向に整流して、均一幅のスリットからガスを出す必要があることが判明した。

【0021】そのような条件を満たすガス導入容器の構造として、図1、図2および図4～図6に例示するような構造を挙げることができる。

【0022】図1、図2および図4は、請求項3において用いるガス導入容器の例を示している。

【0023】図1に示すものは、(A)に断面図を、(B)にそのB矢視図、(C)には同じくC-C断面図を示すように、直形状の容器1の長手方向の一端部に、ガス供給管Gが接続されるガス導入口11を設けるとともに、ガス導入方向に対向するように容器1の対角線上に斜板12を設けることにより、ガス導入口11から遠ざかる程狭くなる区画を形成し、ガス導入口11から導入された反応ガスを乱流化し、その区画内での密度を略均一化させてその流速を略一様なものとすると同時に、その方向を偏向させた後、容器1の縁部近傍に設けた一様な多数の小孔群13からガスを整流して吹き出す構造を有している。

【0024】また、図2に示すものは、(A)に断面図、(B)にはそのB-B断面図を示すように、図1に示した容器1と同等の構造のものを第1室21とし、その小孔群13から出たガスが導入される第2室22を設

け、その第2室22内には、一端に一樣な隙間23を有する仕切り板24を配置するとともに、縁部近傍に一樣な幅のスリット25を形成して、第1室21の小孔群13から出たガスが仕切り板24を回り込んでスリット25から層流となって放電空間に吹き出すように構成されている。これにより、小孔群13から出たガスの流れを更に平均化することが可能となる。

【0025】更に、第4図に示すものは、(A)に断面図、(B)にそのB-B断面図を示すように、同じく図1の容器1を第1室31とし、その小孔群13から出たガスが導入される第2室32を設けて、その第2室32には縁部近傍に一樣な幅のスリット33を形成するとともに、その内部に多数のボールビーズ34を封入した構造を有し、小孔群13から出たガスをボールビーズ34により整流してスリット33から吹き出すように構成されている。

【0026】以上の図1、図2および図4のガス導入容器においては、乱流化する空間は大きいほどよく、その幅は電極幅以上にとることが望ましい。

【0027】容器の大きさはそれが取り付けられる放電装置の大きさにより制限されるが、乱流空間の奥行きは少なくとも幅に対して1/8以上の大きさとするのが望ましい。

【0028】また、図2の構成において、小孔群13の各小孔の大きさは仕切り板24の長さにも依存するが、直径1~10mm程度が望ましい。1mm未満であると反応性の高いガスを通したとき、反応生成物が目詰まりする恐れがあり、10mmを越えると整流効果が薄くなる。

【0029】さらに、図2の構成において、ガス導入口11を有する第1室21とガス吹き出し側の第2室22の大きさは同じであってもよいし、異なる大きさとしてもよい。例えば図3に示すように、ガス吹き出し側の第2室22の大きさを第1室21に対して小さくすると、常圧放電空間に導入するガスの流速の均一性がより向上する。

【0030】図4の構成におけるボールビーズ34は、図1、図2の小孔群13に相当する整流効果を実現する。ボールビーズ34の材質はガスとの反応性のないものを選択すればよく、具体的には、ガラス、ポリ四フッ化エチレン、酸化チタン、あるいはそれらでコーティングした球状体や金属球を挙げることができる。

【0031】図5および図6は請求項4において用いるガス導入容器の例を、それぞれ容器の壁体を透視した状態で示している。

【0032】この各例においては、電極間へのガスの導入方向(吹き出し方向)Aに断面が徐々に拡大する空間41または51と、その空間41または51に対して格子状の隔壁42または52を介して連通し、かつ、上記方向Aに断面が徐々に縮小する空間43または53を備

え、その空間43または53の終端部に、一樣な幅を有するスリット44または54を備えた構造を有する。また、図5の例では空間41の断面拡大方向に、また、図6の例ではそれに直交する方向に沿ってガス供給管Gから反応性ガスを導入するように構成されている。

【0033】このような構造によると、ガス供給管Gから供給されたガスは、空間41または51において乱流化され、格子状の隔壁42または52を介して空間43または53に流入することにより次第に整流され、スリット44または54から層流となって吹き出す。

【0034】電極間では被処理体の走行方向と反応ガスの吹出方向は平行であることが好ましい。また、通常は被処理体の走行の向きとガスの吹出の向きは同じである方が処理効率が良いが、巻込空気による酸素阻害が問題となる場合は被処理体の走行の向きと対向するむきにガスを導入するとよい。

【0035】上記酸素阻害が問題となる場合の例としては、フッ化膜、窒化膜、あるいは酸化膜を被処理体の表面に形成するような場合を挙げることができる。

【0036】本発明において、ガス流の流速は0.1~50SLMであることが望ましい。0.1SLM未満であるとガスの流れが滞り、層流を形成することができない。また、50SLMを越えると全てのガスが処理に寄与するわけではないので不経済であるばかりでなく、容器内の隙間や継ぎ目の部分で渦が生じ、流れを乱す結果、処理が不均一となる。

【0037】また、以上の各ガス導入容器の材質は、例示したような構造が実現できれば特に限定されるものではないが、通過する反応性ガスの気化温度によって選ぶ必要がある。常温、常圧下でガス状である場合、ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)、ポリカーボネート、アクリル、塩化ビニル、ポリ四フッ化エチレン等の樹脂によって構成することができる。液体原料ないしは固体原料を気化導入する場合のように、常温、常圧で液化、固化の可能性があるガスを使用する場合は、容器加熱が必要となる関係上、鉄、銅、アルミニウム等の金属製とすることが望ましく、製作上の簡便さからステンレス製がより望ましい。

【0038】本発明において、常圧下にて対向する電極間にグロー放電を生起させてプラズマを発生するための条件としては、特に限定されるものではないが、放電電流密度が0.2~300mA/cm²となるように、パルス電界を形成する方法が、本発明者らの研究により適していることが判明している。

【0039】ここで言う放電電流密度とは、放電により電極間に流れる電流値を、放電空間における電流の流れ方向と直交する方向の面積で除した値を言い、本発明のように平行平板型の電極を用いる場合には、その対向面積で上記電流値を除した値に相当する。

【0040】

【実施例】以下、本発明を適用したガス導入容器を用いて実際にガスを流してその流速を測定した結果と、そのようなガス導入容器を用いて平行平板型の放電電極間にガスを導入して実際にプラズマ処理を行った実施例を、それぞれの比較例とともに述べる。

【0041】＜実施例1-1＞図2に示したガス導入容器（アクリル樹脂製、幅400mm×長さ100mm×高さ50mm、第1室21と第2室22の大きさの比を50:50、小孔群13が設けられた仕切り板20の板厚を5mm、スリット25の幅2mm、小孔群13として直径4mmの孔を7個等間隔で配置）に流量10SLMの窒素ガスを供給して、スリット25から吹き出すガス流の流速を5.0mm間隔で測定した。その測定結果を図7に示す。

【0042】＜実施例1-2＞図3(A)、(B)に示すように、ガス導入容器の第1室21と第2室22の大きさの比を略60:40とし、小孔群13が設けられた仕切り板20の板厚を15mmとした以外は実施例1-1と同じとした。ガス流速の測定結果を図7に示す。

【0043】＜実施例2＞図4に示したガス導入容器（高密度ポリエチレン製、幅400mm×長さ250mm×高さ200mm、隔壁42としてステンレス製の100メッシュを配置、スリット44の幅2mm、吹き出し角度45°）を用い、他は実施例1-1と同じとした。ガス流速の測定結果を図7に示す。

【0044】＜比較例1＞図8にこの比較例1で用いたガス導入容器を示す。図において(A)は正面図であり、(B)はそのB-B断面図である。このガス導入容器は、直方体形状の容器71内に、一端に様な隙間72を有する仕切り板73を設けるとともに、容器71の縁部近傍に様な幅のスリット74を形成し、容器71には2箇所にガス導入口を設けてそれぞれにガス供給管Gを接続した構造となっている。

【0045】容器71はアクリル樹脂製で、幅400mm×長さ60mm×高さ50mmであり、スリット74の幅は2mm、そのスリット74からのガス吹き出し角度は45°とした。

【0046】以上のようなガス導入容器を用いた他は実施例1-1と同じとした。ガス流速の測定結果を図7に示す。

【0047】＜ガス導入容器の性能評価＞図7のグラフから明らかなように、実施例1-1、1-2および実施例2ではスリットの長さ方向に流速が略一定の分布となっているのに対し、比較例1では大きく変動しており、本発明で用いるガス導入容器によるガス流速の均一性が確認された。また、実施例1-1と実施例1-2の結果から明らかなように、ガス導入容器全体に対する第1室21の割合を第2室22（ガス吹き出し側）よりも大きく設定すると、ガス流速の均一性が更に向上することも確認された。

【0048】＜実施例3＞図9に示す常圧プラズマ処理装置を用いて、被処理基材Wの表面に製膜した。

【0049】装置は、ステンレス製のチャンバ81内に平行平板型の放電電極82a、82bが設けられた構造を有し、電極82a、82bとしては誘電体被覆電極（電極幅350mm×長さ150mm、誘電体として酸化チタン10重量%+酸化アルミニウム90重量%の金属酸化物1.5mm被覆）を用い、電極間隔は2mmとした。電極の周りを肉厚30mmのアセタール樹脂（商品名；デルリン）で絶縁し、被処理基材Wの走行方向に対向する位置に図2に示したガス導入容器Iを配置した。被処理基材Wはポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ社製、ルミラーT50、幅300mm）とし、ロール状にして電極82a、82b間を走行させた。

【0050】装置を真空排気した後、0.2SLMの六フッ化プロピレンと9.8SLMの窒素ガスの混合気を導入して1013hPaとした。

【0051】被処理基材Wを1m/minで走行させ、電極82a、82b間に高周波電源83からパルス電界（波高値29kV、周波数8kHz、立ち上がり速度10μs）を印加してグロー放電を生じせしめ、基材表面に炭化フッ素の重合膜を製膜した。

【0052】＜比較例2＞図8に示したガス導入容器を用いた以外は、実施例3と同じとした。

【0053】＜比較例3＞図10に示したガス吹き出し口、すなわち、ポリ四フッ化エチレン製のパイプで矩形形状のガス流路91を形成し、その内側に電極間に向けて直径2mmの孔92を10mm間隔で多数個配置したものを用いてガスを導入した他は、実施例3と同様とした。

【0054】＜比較例4＞ガス吹き出し孔付の誘電体被覆電極（電極幅350mm×長さ150mm、誘電体として酸化チタン10重量%+酸化アルミニウム90重量%の金属酸化物を1.5mm厚で被覆し、直径1mmの孔を1cm間隔でマトリクス状に配設）を用いてガスを導入する他は、実施例3と同じとした。

【0055】＜実施例および比較例による製膜結果の評価＞実施例3および比較例2～4による処理品について、その膜厚をエンプソメータ（溝尻工学工業所製、DV A-36VW）で幅方向および走行方向について2cm間隔で測定した。それぞれについての膜厚の平面分布を図11～図14に示す。

【0056】この各図から明らかなように、本発明の実施例3により得られた処理品では、全面にわたって膜厚のばらつきが平均膜厚の±10%内に収まっているのに対し、各比較例により得られた処理品では、膜厚に大きな偏りが生じている。この偏りは、比較例2、3ではガスの被処理体幅方向に対する流れが不均一であることが原因と考えられ、比較例4では、電極に孔が開いているため、電界に不均一が生じることが原因と考えられる。

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、工業的に有利な大気圧近傍の圧力下で発生する放電プラズマを用いた処理により、膜厚ムラ $\pm 10\%$ 以下という均一な膜合成が可能となり、高性能の光学薄膜等を安価に形成することができる。

【図１】本発明で用いることのできるガス導入容器の構成例の説明図

10

•

20

【図 1 4】比較例 4 で得た処理品の膜厚分布を示すグラフ

1 容器 (第1室)

11 ガス導入口

1 2 邪魔板

1.3 小孔群

21, 31 第1室

2 2, 3 2 第2室

23 隙間

24 仕切り板

25. 33 スリット

34 ボールビーズ

41, 51 断面が徐々に拡大する空間

42, 52 格子状の隔壁

43, 53 断面が徐々に縮小する空間

44, 54 スリット

81 チャンバ

82 a, 82 b 放電電極

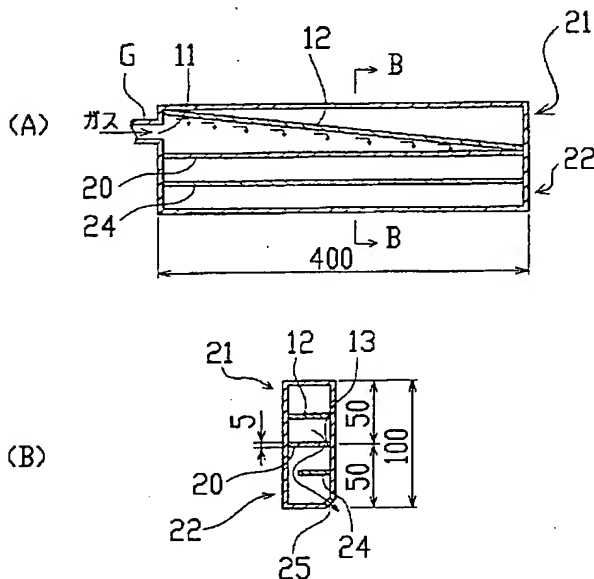
8 3 高周波電源

G ガス供給管

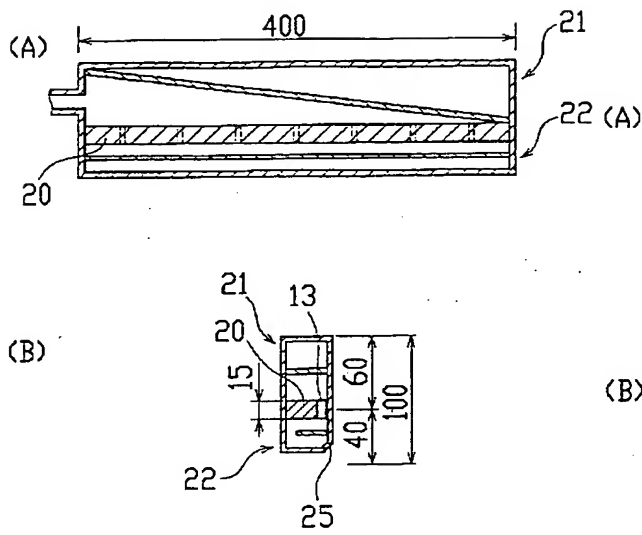
I ガス導入容器

W 被处理基材

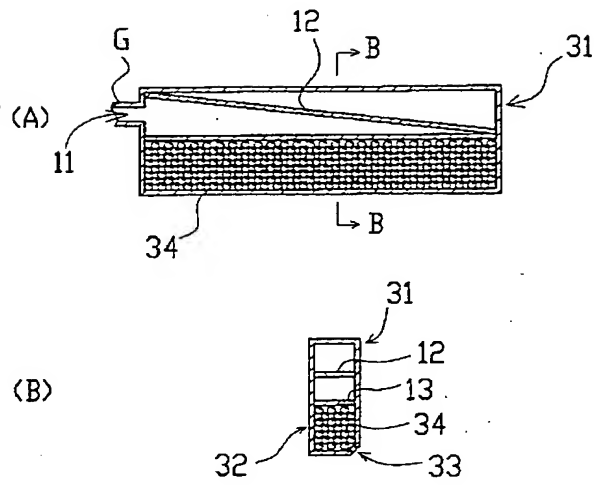
【图2】



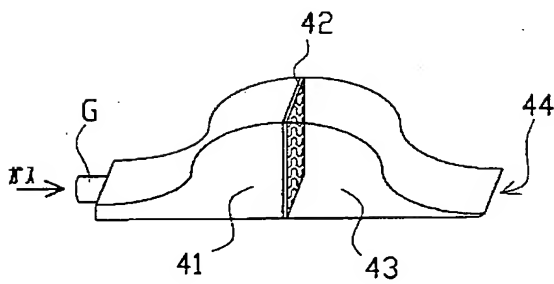
【図 3】



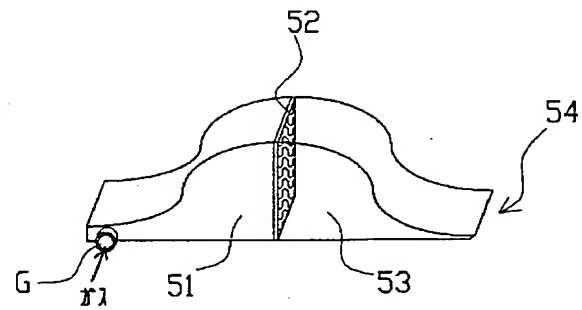
【図 4】



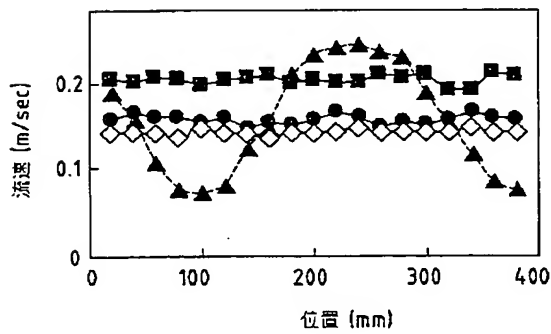
【図 5】



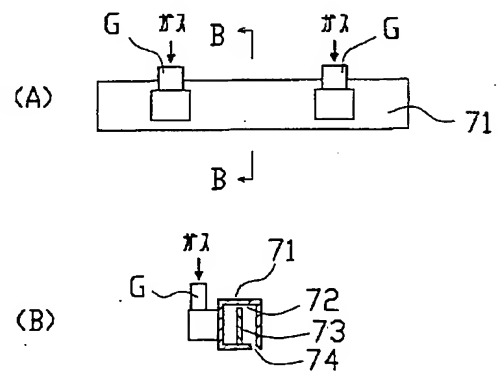
【図 6】



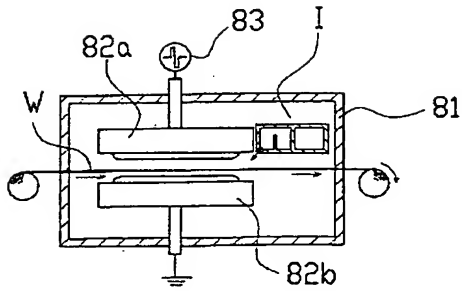
【図 7】



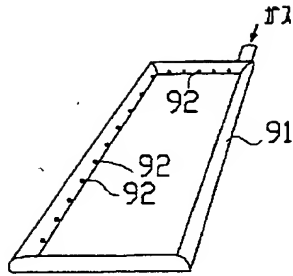
【図 8】



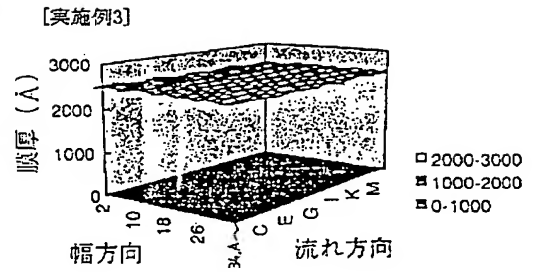
【図 9】



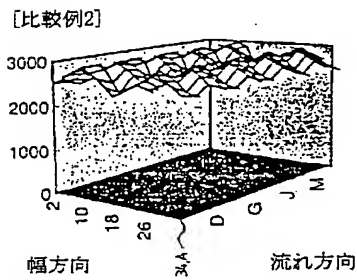
【図 10】



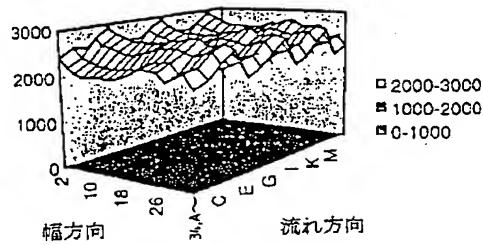
【図 11】



【図 12】



【比較例3】



【図 14】

